

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 A61K 7/06</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO99/43289</p> <p>(43) 国際公開日 1999年9月2日(02.09.99)</p>									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/00296</p> <p>(22) 国際出願日 1999年1月26日(26.01.99)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平10/60587</td> <td>1998年2月24日(24.02.98)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/256</td> <td>1999年1月5日(05.01.99)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平11/13283</td> <td>1999年1月21日(21.01.99)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)(JP/JP) 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 太田篤志(OHTA, Atsushi)(JP/JP) 板山 博(ITAYAMA, Hiroshi)(JP/JP) 富岡正哉(TOMIOKA, Masaya)(JP/JP) 〒605-0995 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP)</p>		特願平10/60587	1998年2月24日(24.02.98)	JP	特願平11/256	1999年1月5日(05.01.99)	JP	特願平11/13283	1999年1月21日(21.01.99)	JP	<p>(74) 代理人 弁理士 矢野正行(YANO, Masayuki) 〒612-8450 京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町9番地 メモワールビル Kyoto, (JP)</p> <p>(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
特願平10/60587	1998年2月24日(24.02.98)	JP									
特願平11/256	1999年1月5日(05.01.99)	JP									
特願平11/13283	1999年1月21日(21.01.99)	JP									
<p>(54)Title: HAIR TREATMENT AND METHOD OF TREATING HAIR</p> <p>(54)発明の名称 毛髪処理剤及び毛髪処理方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A hair treatment characterized by comprising: at least one resin (T) which has a tan δ of 0.3 or lower, forms a film having a 100 % modulus of 8 to 40 kgf/cm<sup>2</sup> as measured after conditioning at 30 °C and 80 % R.H., and is selected from the group consisting of vinyl resins, polyester resins, polyamide resins, silicone resins, cationic urethane resins, ampholytic urethane resins, and nonionic urethane resins; and a diluent. When used as a hair fixative, the hair treatment is excellent in hair-holding properties and removability. When used as a shampoo, rinse, or hairdye, it has an excellent conditioning effect.</p>											

(57)要約

$\tan \delta$ が0.3以下であり、かつ30℃、80% R. H. で調湿調湿したフィルムの100%モジュラスが8~40 Kg f / cm<sup>2</sup>となる樹脂フィルムを形成する樹脂(T)であって、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、シリコン樹脂、カチオン系ウレタン樹脂、両性系ウレタン樹脂及び非イオン系ウレタン樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂(T)と、希釈剤からなることを特徴とする毛髪処理剤である。本発明の毛髪処理剤を毛髪セット剤として使用するとセット性、洗浄除去性に優れ、シャンプー、リンス、染毛剤として使用するとコンディショニング効果に優れる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BS	バハマ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TR	トルコ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中東アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

- 1 -

## 明細書

## 毛髪処理剤及び毛髪処理方法

## 技術分野

本発明は、毛髪処理剤及び毛髪処理方法に関する。特にセット性、洗浄除去性に優れた毛髪セット剤や、コンディショニング効果に優れたシャンプー、リンス及び染毛剤として利用される毛髪処理剤、並びにその毛髪処理剤を用いた毛髪処理方法に関する。

## 背景技術

従来、毛髪セット用の毛髪処理剤としては、ビニル樹脂（特公昭61-57803号公報）、アニオン系ウレタン樹脂（特開平6-321741号公報）等の樹脂水溶液または樹脂アルコール溶液が使われている。

しかし、従来の毛髪処理剤では樹脂皮膜の吸湿性が高いため、高湿度下での毛髪のセット力が弱くなってしまう欠点を有していた。また、セット力を高めるために樹脂を疎水性にしたり樹脂被膜の強度を強くしたりすると、洗髪時に完全に取り除くことができない問題も有していた。

## 発明の概要

従って、本発明の一つの目的は、高湿度下でも高いセット力を保持ししかも洗髪時に容易に取り除くことができる毛髪セット剤として好適な毛髪処理剤を提供することにある。別の目的は、コンディショニング効果に優れたシャンプー、リンス、染毛剤等としても好適な毛髪処理剤を提供することにある。更に他の目的は、これらの毛髪処理剤を使用して毛髪を処理する方法を提供することにある。

本発明は、 $\tan \delta$ が0.3以下であり、かつ30℃、80% R. H. で調温調湿したフィルムの100%モジュラスが8~40 Kg f / cm<sup>2</sup>となる樹脂フィルムを形成している樹脂(T)であって、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、カチオン系ウレタン樹脂、両性系ウレタン樹脂及び非イオン系ウレタン樹脂からなる群より選ばれる1種以上の樹脂(T)と、希釈剤からなることを特徴とする毛髪処理剤である。また、別の局面では本発明は、そのような毛髪処理剤を用いて毛髪を処理する毛髪処理方法である。

ここで、 $\tan \delta$ は、樹脂の粘性と弾性の割合を示し、値が大きいほど樹脂の粘性が高くなる。また、100%モジュラスとは、樹脂フィルムを2倍に伸ばしたときの応力を示し、値が大きいほど良く伸びる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、この発明の毛髪処理剤のセット性を試験する際に測定するカールの長さを説明する図である。

#### 発明の詳細な開示

##### ビニル樹脂の具体例

本発明において、ビニル樹脂の組成は、特に限定されないが、ビニルモノマーを重合して得られるものがあげられる。ビニルモノマーとしては具体的には、下記の(a)~(e)の様なモノマーがあげられ、これらの1種または2種以上が用いられる。

##### (a) アニオン性ビニルモノマー

1. カルボキシル基またはその塩形基含有アニオン性ビニルモノマー  
不飽和モノカルボン酸〔(メタ)アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸等〕、不飽和ジカルボン酸(マレイン酸、イタコン酸、フマル酸など)

およびそれらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩など）等；

2. スルホン酸基またはその塩形基含有アニオン性ビニルモノマー  
ビニルスルホン酸、（メタ）アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、  
2-ヒドロキシ-3-アリルオキシ-1-プロパンスルホン酸、イソブ  
レンスルホン酸及びこれらの2-アクリルアミノ-2-メチルプロパン  
スルホン酸、およびこれらの塩（アルカリ金属塩、アンモニウム塩、ア  
ミン塩等）等；

（b）カチオン性ビニルモノマー

1. カチオン性アクリル系ビニルモノマー

（1）第4級窒素含有（メタ）アクリレート

2-（メタ）アクリロイロキシアルキル（炭素数2～5）トリアル  
キル（炭素数1～4）アンモニウム塩等、例えば、2-（メタ）アク  
リロイロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2-（メ  
タ）アクリロイロキシエチルトリメチルアンモニウムメトサルフェー  
ト等；

（2）第3級窒素含有（メタ）アクリレート及びその塩

炭素数1～4のジアルキルアミノアルキル（炭素数2～5）（メ  
タ）アクリレート及びその塩、例えば、ジメチルアミノエチル（メ  
タ）アクリレート及びその硫酸塩、ジメチルアミノエチル（メタ）ア  
クリレート及びその塩酸塩、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレ  
ート及びその塩酸塩、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート及  
びその有機酸塩（酢酸、乳酸等）等；

（3）第4級窒素含有（メタ）アクリルアミド

（メタ）アクリルアミドアルキル（炭素数2～5）トリアルキル

- 4 -

(炭素数 1 ~ 4) アンモニウム塩、例えば、2 - (メタ) アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、2 - (メタ) アクリルアミドエチルトリエチルアンモニウムサルフェート等；

(4) 第 3 級窒素含有 (メタ) アクリルアミド及びその塩

炭素数 1 ~ 4 のジアルキルアミノアルキル (炭素数 2 ~ 5) (メタ) アクリルアミド及びその塩、例えば、2 - ジメチルアミノエチル (メタ) アクリルアミド及びその塩酸塩、N - メチル (メタ) アクリルアミド及びその塩酸塩、N, N - ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド及びその塩酸塩等；

(5) 第 4 級ホスホニウム塩含有 (メタ) アクリレート

2 - (メタ) アクリロイロキシアルキル (炭素数 2 ~ 5) トリアルキル (炭素数 1 ~ 4) ホスホニウム塩等、例えば、2 - (メタ) アクリロイロキシエチルトリメチルホスホニウムクロライド、2 - (メタ) アクリロイロキシエチルトリブチルホスホニウムアンモニウムクロライド等；

2. カチオン性ビニルベンジル型モノマー

ビニルベンジルトリアルキル (炭素数 1 ~ 4) アンモニウム塩 (ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド等) 等；

3. カチオン性ジアルキルジアリル系ビニルモノマー

ジアルキル (炭素数 1 ~ 4) ジアリルアンモニウム塩 (ジメチルジアリルアンモニウムクロライド等) 等；

4. その他のカチオン性ビニルモノマー

ビニルイミダゾリン等；

(c) 両性ビニルモノマー

N - (メタ) アクリロイルオキシアルキル (炭素数 1 ~ 10) - 若

しくはN-(メタ)アクリロイルアミノアルキル(炭素数1~10)  
-若しくはN,N-ジアルキル(炭素数1~5)アンモニウム-N-  
アルキル(炭素数1~5)カルボキシレート、例えば、N-(メタ)  
アクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウムN-メチル  
カルボキシレート、N-(メタ)アクリロイルアミノプロピルN,N-  
ジメチルアンモニウムN-メチルカルボキシレート、N-(メタ)  
アクリロイルオキシエチルN,N-ジメチルアンモニウムプロピルサ  
ルフェート等；

(d) ノニオン性ビニルモノマー

1. (メタ)アクリル酸エステル

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチ  
ル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル  
(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル  
(メタ)アクリレート、ベヘニル(メタ)アクリレート、オレイル  
(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート等  
の炭素数1~22の炭化水素基含有(メタ)アクリル酸エステル等；

2. 水酸基含有ビニルモノマー

ヒドロキシアルキル(炭素数2~5)(メタ)アクリレート類〔ヒ  
ドロキシエチル(メタ)アクリレートなど〕等；

3. ポリオキシアルキレン基含有ビニルモノマー

ポリオキシエチレン(重合度=1~100)(メタ)アクリレート、  
ポリオキシプロピレン(重合度=1~100)(メタ)アクリレート、  
炭素数6~22の高級アルコールのアルキレンオキサイド(炭素数2  
~4)付加物(重合度1~100)の(メタ)アクリル酸エステル  
〔ポリオキシエチレン(重合度=1~100)ステアリル(メタ)ア



クリレート〕等；

4. その他のノニオン性ビニルモノマー

酢酸ビニル、アクリロニトリル、スチレン、クロロスチレン、4-ビニルスチレン、N-ビニルピロリドン、ブタジエン等；

(e) 架橋成分

1分子内に2つ又は3つ以上の不飽和結合をもったビニルモノマー類〔エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコール〔重合度1~100〕ジ(メタ)アクリレートなど〕等；

これらのうち好ましいのは、カチオン性ビニルモノマーを組成の一部に含むビニル樹脂及び両性ビニルモノマーを組成の一部に含むビニル樹脂である。

本発明処理剤の構成成分であるビニル樹脂は、従来公知の製造法、例えば上記モノマーを重合開始剤存在化で重合して得ることができる。本発明のビニル樹脂の重合方法は特に限定されず、溶液重合、乳化重合、懸濁重合および塊状重合等の公知の方法で重合される。好ましいのは乳化重合である。

重合時の溶剤としては、特に限定されないがメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール系溶剤；ジメチルケトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン系溶剤；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤；メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブなどのエーテル系溶剤；水などがあげられる。好ましいのは水及びアルコール系溶剤である。

重合触媒としては、特に限定されないがアゾビスイソブチロニトリル、

アゾビスバレロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸等のアゾ系重合触媒；ベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等のパーオキサイド系触媒があげられる。重合時の温度は通常50～220℃、好ましくは70～170℃である。重合中の雰囲気は窒素などの不活性ガスの存在下が望ましい。

#### ポリエステル樹脂の具体例

ポリエステル樹脂の組成は、特に限定されないが、2個以上のカルボキシル基をもつポリカルボン酸またはその無水物と、2個以上の水酸基をもつポリオールとの重縮合物、カルボキシル基と水酸基を同一分子内にもつ化合物またはその環化物の重縮合物等があげられる。

2個以上のカルボキシル基を持つポリカルボン酸またはその無水物としては、芳香族ポリカルボン酸（無水物）、脂肪族飽和ポリカルボン酸（無水物）、脂肪族不飽和カルボン酸（無水物）等があげられる。

芳香族ポリカルボン酸（無水物）としては、官能基数2～6、炭素数8～30のポリカルボン酸、例えば無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸等があげられる。

脂肪族飽和ポリカルボン酸（無水物）としては、官能基数2～6、炭素数3～30のポリカルボン酸、例えば無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸等があげられる。

脂肪族不飽和ポリカルボン酸（無水物）の具体例としては、官能基数2～6、炭素数4～30のポリカルボン酸、例えばテトラヒドロ無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミック酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸無水物等があげられる。

これらの内で好ましいのは、脂肪族ポリカルボン酸である。これらのポリカルボン酸は1種または2種以上の混合物として使用することができる。

2個以上の水酸基を持つポリオールとしては、低分子量ポリオール、高分子量ポリオールなどがあげられる。

低分子量ポリオールとしては、2価の低分子量ポリオール、3価の低分子量ポリオール、4価またはそれ以上の低分子量ポリオール等があげられる。

2価の低分子量ポリオールとしてはエーテル基を含有していてもよい炭素数2～30の炭化水素基のジオール、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,6-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、水素化ビスフェノールA、ビスフェノールジヒドロキシプロピルエーテル；3級アミノ基を含む炭素数2～30のジオール、たとえばN-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-メチルジブタノール等があげられる。3価の低分子量ポリオールとしては炭素数3～30の炭化水素基のトリオール、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等があげられる。4価またはそれ以上の低分子量ポリオールとしては炭素数4～30の炭化水素基のポリオール、例えばペンタエリトリット、ジペンタエリトリット、ソルビトール、ジグリセリン、ポリグリセリン等があげられる。高分子量ポリオールとしては、前述の低分子ポリオールのアルキレンオキサイド（炭素数2～4）付加物（重合度1～100）があげられる。官能基数は2～4価またはそれ以上であり、分子量は1000～2万である。これらのポリオールは、1種または2種以上の混合物で使用することができる。

カルボキシル基と水酸基を同一分子内にもつ化合物またはその環化物の具体例としては、 $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクTONの炭素数4~10のラクTON類などがあげられる。

本発明処理剤の構成成分であるポリエステル樹脂は、従来公知の製造法、例えば上記のポリカルボン酸類とポリオール類を縮合重合することで得ることができる。また、ポリカルボン酸の低級モノアルコールエステル、例えばそのポリメチルエステルとポリオールとの脱メタノール反応によって縮合重合することでも得られる。また、環化物の開環重合によってもポリエステル樹脂を得ることができる。縮合重合時の温度は通常100~300℃、好ましくは130~220℃である。重合中の雰囲気は窒素などの不活性ガスの存在下が望ましい。

重合時のポリカルボン酸類とポリオール類の当量比はカルボン酸/水酸基の当量比で通常1/0.7~2/1、好ましくは1/0.9~1.2/1である。縮合重合後の酸価は、通常100以下であり、好ましくは10以下である。

#### ポリアミド樹脂の具体例

ポリアミド樹脂の組成としては、特に限定されないが2個以上のカルボキシル基をもつポリカルボン酸と、2個以上のアミノ基をもつポリアミンの重縮合物、カルボキシル基とアミノ基を同一分子内にもつ化合物またはその無水物の重縮合物等があげられる。

2個以上のカルボキシル基を持つポリカルボン酸の具体例としては、ポリエステル樹脂の欄で前述したものと同様のものがあげられる。

2個以上のアミノ基を有するポリアミンの具体例としては、4,4'-ジアミノジシクロヘキシルメタン、ヘキサメチレンジアミン、1,5-ペンタレンジアミン、ピペラジン、2,2,4-トリメチルヘキサメチ

レンジアミン、2-エチル-2-エチルペンタンジアミン等の炭素数2~30、官能基数2~5の炭化水素系ポリアミンがあげられる。これらのポリアミンは、1種または2種以上の混合物で使うことができる。

カルボン酸基とアミノ基を同一分子内にもつ化合物またはその環化物の具体例としては、 $\epsilon$ -アミノウンデカン酸等の炭素数2~30のアミノ酸類、ラウリルラクタム、エナントラクタム、 $\epsilon$ -カプロラクタム等の炭素数4~10のラクタム類等があげられる。

本発明処理剤の構成成分であるポリアミド樹脂は、従来公知の方法、例えば上記のポリカルボン酸類とポリアミン類を脱水下で縮合重合することで得ることができる。また、ポリカルボン酸の低級モノアルコールエステル、例えばそのポリメチルエステルとポリアミンとの脱メタノール反応によって縮合重合することでも得られる。また、環化物の開環重合によってもポリアミド樹脂を得ることができる。縮合重合時の温度は通常120~300℃、好ましくは150~220℃である。重合中の雰囲気は窒素等の不活性ガスの存在下が望ましい。重合時のポリカルボン酸類とポリアミン類の当量比はアミン/水酸基の当量比で1/0.7~2/1、好ましくは1/0.9~1.2/1である。縮合重合後のアミン価は、通常100以下であり、好ましくは10以下である。

上記の様にして得られたビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂の分子量は特に限定されないが、非架橋タイプの場合の重量平均分子量は、通常5,000~200万であり、好ましくは10,000~500,000であり、特に好ましくは20,000~300,000である。架橋タイプの場合の架橋点間分子量は、通常2,000~100,000であり、好ましくは5,000~50,000である。

### シリコーン樹脂の具体例

シリコーン樹脂としてはジメチルシリコーン樹脂又はその有機変性シリコーン樹脂が挙げられる。好ましくは有機変性シリコーン樹脂である。具体的には例えば、側鎖または末端に1～3級アミノ基を有し、アミノ基1個当たりの分子量が600～8,000であるアミノ変性シリコーン樹脂、側鎖又は末端にカルボキシル基を有し、カルボキシル基1個当たりの分子量が750～3,500であるカルボキシル変性シリコーン樹脂、上記アミノ変性シリコーン樹脂をさらに炭素数1～30の脂肪族又は芳香族モノカルボン酸含有化合物で変性させたアミド変性シリコーン樹脂、側鎖または両末端に全体の5～80重量%のポリエーテル基（炭素数2～5の脂肪族系オキサイドの重合度2～100のもの）を含むポリエーテル変性シリコーン樹脂等があげられる。

上記シリコーン樹脂は例えば次の方法で製造される。ジメチルシリコーン樹脂はジメチルジクロルシランモノマーを出発原料として重合することで得られる。有機変性シリコーン樹脂はハイドロシラン基（ $-Si-H$ ）を側鎖又は末端にもつシリコーン樹脂にアリルアミン、アリルアルコール、アリルクロライド等のアリル化合物を白金触媒を使用して室温で付加させ、必要によりさらに脂肪族系オキサイド等を反応させることによって得られる。上記シリコーン樹脂の分子量は特に限定されないが、一般的には重量平均分子量で5,000～200万であり、好ましくは10,000～500,000である。

### カチオン系ウレタン樹脂の具体例

カチオン系ウレタン樹脂は、活性水素含有化合物（A）とポリイソシアネート化合物（B）から誘導されてなるポリウレタン及び／又はポリウレアであって、（A）の少なくとも一部として、第3級アミノ（塩）

基を含有する活性水素含有化合物 (a) および／または第 4 級アンモニウム塩基を含有する活性水素含有化合物 (b) を用いるものが挙げられる。

第 3 級アミノ (塩) 基を含有する活性水素含有化合物 (a) 中の、活性水素含有基としては、水酸基、メルカプト基およびアミノ基が挙げられる。

第 3 級アミノ基を含有し、かつ活性水素含有基を有する化合物としては、特には限定されないが、下記一般式 (1) で示される化合物 (a 1)、そのアルキレンオキサイド付加物 (a 2)、及びそれらとジカルボン酸と縮合反応させたポリエステルジオール、ポリアミドジアミン、ポリチオエステルジメルカプタン類 (a 3) が挙げられる。

一般式



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、炭素数 1 ~ 24 の炭化水素基、ヒドロキシアルキル基、メルカプトアルキル基、カルボキシアルキル基またはアミノアルキル基であり、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ のうち少なくとも 1 つはヒドロキシアルキル基、メルカプトアルキル基またはアミノアルキル基である。

第 3 級アミノ基を含有し、かつ水酸基を有する化合物 (a 1-1) の具体例としては、N, N-ジエチルエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N-メチルジブチルエタノールアミン、N-ラウリルジエタノールアミン、N-メチル-N-ヒドロキシエチルアニリン、N-エチル-N-ヒドロキシエチルアニリン、N, N-ジオキシエチルアニリン、N, N-ジオキシエチルトル

イジン、N-シクロヘキシルジエタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

第3級アミノ基を含有し、かつアミノ基を含有する化合物 (a1-2) の具体例としては、N, N-ジメチルヒドラジン、N, N-ジメチルエチレンジアミン、ビス-(アミノプロピル)-メチルアミン、ビス-(アミノエチル)-メチルアミン、ビス-(アミノメチル)-メチルアミン、ビス-(アミノエチル)-エチルアミン、ビス-(アミノエチル)-シクロヘキシルアミン、N-メチル-N-アミノエチルトルイジン、ビス-アミノプロピルアニリン等が挙げられる。

第3級アミノ基を含有し、かつメルカプト基を含有する化合物 (a1-3) の具体例としては、N, N, N-ジエチルメルカプトエチルアミン、N, N, N-ジブチルメルカプトエチルアミン、N, N, N-ジメチルメルカプトエチルアミン、N, N, N-ジメルカプトエチルメチルアミン、N, N, N-ジメルカプトエチルメチルアミン、N, N, N-ジメルカプトプロピルメチルアミン、N, N, N-ジメルカプトエチルステアリルアミン、N-メチル-N-メルカプトエチルアニリン、N, N-ジメルカプトエチルアニリン、N, N-ジメルカプトエチルトルイジン、N, N, N-ジメルカプトエチルシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

第3級アミノ基を含有し、かつ水酸基とアミノ基を含有する化合物 (a1-4) の具体例としては、N-メチル-N-(アミノエチル)エタノールアミン、N-エチル-N-(アミノプロピル)エタノールアミン、N-ヒドロキシエチル-N-アミノエチルアニリン等が挙げられる。

第3級アミノ基を含有し、かつ水酸基とメルカプト基を含有する化合物 (a1-5) の具体例としては、N-メチル-N-(メルカプトエチル)エタノールアミン、N-エチル-N-(メルカプトエチル)エタノール



ールアミン、N-メチル-N-(メルカプトメチル)エタノールアミン、N-メチル-N-(メルカプトプロピル)エタノールアミン、N-メチル-N-(メルカプトエチル)プロパノールアミン等が挙げられる。

第3級アミノ基を含有し、かつアミノ基とメルカプト基を含有する化合物(a1-6)の具体例としては、N-メチル-N-(アミノエチル)メルカプトエチルアミン、N-メチル-N-(アミノブチル)メルカプトエチルアミン、N-メチル-N-(アミノエチル)メルカプトラウリルアミン、N-メチル-N-(アミノエチル)メルカプトステアリルアミン、N-メチル-N-(アミノブチル)メルカプトエチルアミン等が挙げられる。

一般式(1)で示される化合物(a1)のアルキレンオキサイド付加物(a2)において、アルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド(EO)、プロピレンオキサイド(PO)、1,2-、2,3-もしくは1,3-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン(THF)、エピクロルヒドリン等が挙げられる。アルキレンオキサイドは単独でも2種以上併用してもよく、後者の場合はブロック付加でもランダム付加でも両者の混合系でも良い。

一般式(1)で示される化合物(a1)またはそのアルキレンオキサイド付加物(a2)をジカルボン酸と縮合反応させて得られる、ポリエステルジオール、ポリアミドジアミン、ポリチオエステルジメルカプタン類(a3)は、一般式(1)で示される化合物またはそのアルキレンオキサイド付加物のうち、活性水素の数が2または3の化合物とジカルボン酸を縮合反応させたものであり、活性水素含有基を少なくとも2個有するものである。ジカルボン酸としては、脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など)、およびこれらの

2 種以上の混合物が挙げられる。

上記以外でも特公昭 43-9076 号公報に記載の第 3 級アミノ基を含む活性水素含有基を有する化合物であれば、実施することができる。

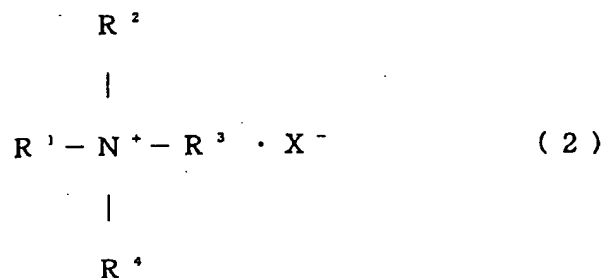
これら第 3 級アミノ基を含有し、かつ活性水素含有基を有する化合物 (a) の内、好ましいのは第 3 級アミノ基を含有し、かつ水酸基を有する化合物であり、さらに好ましいのは N-メチルジエタノールアミンである。

第 3 級アミノ (塩) 基を含有する活性水素含有化合物 (a) としては、上記化合物 (a1)、(a2) または (a3) を無機酸、有機酸またはこれら 2 種以上の混合物で中和したものが挙げられる。

無機酸、有機酸の具体例としては、樹脂骨格にカチオン性基を導入する後述の方法で記載するものと同じものが使用出来る。

第 4 級アンモニウム塩基を含有する活性水素含有化合物 (b) としては、特には限定されないが、一般式 (2) で表される化合物があげられ、具体的には前述の第 3 級アミノ (塩) 基含有活性水素含有化合物 (a) を① 4 級化したもの、及び②両性化したものが挙げられる。なお第 3 級アミノ (塩) 基を含有する活性水素含有化合物の 4 級化または両性化 (変性) は、重合前に予め変性させる方法と、重合後に変性させる方法が上げられる。好ましいのは重合後に変性させる方法である。

一般式



式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ は、前述したものと同一である。 $R^4$ は炭素数 1

～ 24 の炭化水素基またはカルボキシアルキル基である。X はハロゲン原子、モノアルキル炭酸またはモノアルキル硫酸である。

第3級アミノ基を4級化するための化合物としては、特に限定はされないが、通常脂肪族系モノハロゲン化アルキル類、芳香族系モノハロゲン化アルキル類、炭酸ジアルキル類、硫酸ジアルキル類等があげられる。

カチオン系ウレタン樹脂中の第3級アミノ（塩）基および／または第4級アンモニウム塩基の含量は、フィルムの耐水性と髪への親和性の観点から、ポリウレタンもしくはポリウレアあたり通常0.01～3ミリ当量/gであり、好ましくは0.02～2.5ミリ当量/gである。

前述の化合物（a）または（b）以外の活性水素含有化合物（A）としては、特に限定はされないが、例えば高分子ポリオール、ポリアミン、低分子の活性水素含有化合物などが挙げられる。

高分子ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、シリコンポリオールなどが挙げられる。

ポリエーテルポリオールとしては、活性水素含有多官能化合物にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物、およびこれら2種以上の混合物が挙げられる。

この活性水素含有多官能化合物としては、多価アルコール類、多価フェノール類、アミン類、ポリカルボン酸類などが挙げられる。

多価アルコール類の具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサン、ビス（ヒドロキシエチル）ベンゼンなどの2価アルコール；グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ソルビトール、マンニット、ジペンタエリスリトール、グルコース、フルクトース、ショ糖

などの 3 ～ 8 価の多価アルコールなどが挙げられる。

多価フェノール類の具体例としては、ピロガロール、カテコール、ヒドロキノンなどの多価フェノールのほかビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S などのビスフェノール類などが挙げられる。

アミン類の具体例としては、アンモニア、炭素数 1 ～ 20 のアルキルアミン類（ブチルアミンなど）、アニリンなどのモノアミン類；エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエントリアミンなどの脂肪族ポリアミン；ピペラジン、N-アミノエチルピペラジンおよびその他特公昭 55-21044 号公報に記載の複素環式ポリアミン類；ジシクロヘキシルメタンジアミン、イソホロンジアミンなどの脂環式ポリアミン；フェニレンジアミン、トリレンジアミン、キシリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、ジフェニルエーテルジアミン、ポリフェニルメタンポリアミンなどの芳香族ポリアミン；およびモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどのアルカノールアミン類などが挙げられる。

またポリカルボン酸の具体例としてはコハク酸、アジピン酸などの脂肪族ポリカルボン酸、フタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸などの芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。

上記の活性水素含有多官能化合物は 2 種以上併用することもできる。

活性水素含有多官能化合物に付加するアルキレンオキサイドとしては、前記したものと同一のものが挙げられる。

アルキレンオキサイドは単独でも 2 種以上併用してもよく、後者の場合はブロック付加（チップ型、バランス型、活性セカンダリー型など）でもランダム付加でも両者の混合系でもよい。

これらのうちで好ましいものは EO 単独、PO 単独、THF 単独、P

○およびE○の併用、P○および／またはE○とTHFの併用（併用の場合、ランダム、ブロックおよび両者の混合系）であり、特に好ましいのはTHF単独である。

活性水素含有多官能化合物へのアルキレンオキシサドの付加は、通常の方法で行うことができ、無触媒でまたは触媒（アルカリ触媒、アミン系触媒、酸性触媒）の存在下に常圧または加圧下に1段階または多段階で行なわれる。とくにアルキレンオキシサド付加の後半の段階では触媒の存在下に行われるのが好ましい。

また、ポリエーテルポリオールは、後述する少量のポリイソシアネートと反応させて更に高分子量化したものでよい（ポリアルキレンエーテルポリオール／ポリイソシアネートの当量比：たとえば通常1.2～10/1、好ましくは1.5～2/1）。

ポリエーテルポリオールの当量（水酸基当りの分子量）は、通常100～10,000、好ましくは250～5,000、更に好ましくは500～1,500である。また、該ポリエーテルポリオールの官能価は、通常2～8、好ましくは2～3、とくに好ましくは2である。

これらポリエーテルポリオール類の内、好ましくは多価アルコール類のアルキレンオキシサド付加物であり、さらに好ましくはポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールである。

ポリエステルポリオールとしては、低分子ジオールおよび／またはポリエーテルジオールとジカルボン酸とを反応させて得られる縮合ポリエステルジオール、ラク톤の開環重合により得られるポリラクトンジオール、低分子ジオールと低級アルコール（メタノールなど）の炭酸ジエステルとを反応させて得られるポリカーボネートジオールなどが挙げられる。

上記低分子ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリ

コール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-, 1, 3-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール；環状基を有する低分子ジオール類〔たとえば特公昭45-1474号公報に記載のもの：ビス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサン、ビス(ヒドロキシエチル)ベンゼン、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物等〕が挙げられる。

ポリエーテルジオールとしては、前記ポリエーテルポリオールの例示の内の2官能のものがあげられる。

また、ジカルボン酸としては脂肪族ジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸など)、芳香族ジカルボン酸(テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸など)、およびこれらの2種以上の混合物があげられ；ラクトンとしては $\epsilon$ -カプロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、およびこれらの2種以上の混合物があげられる。

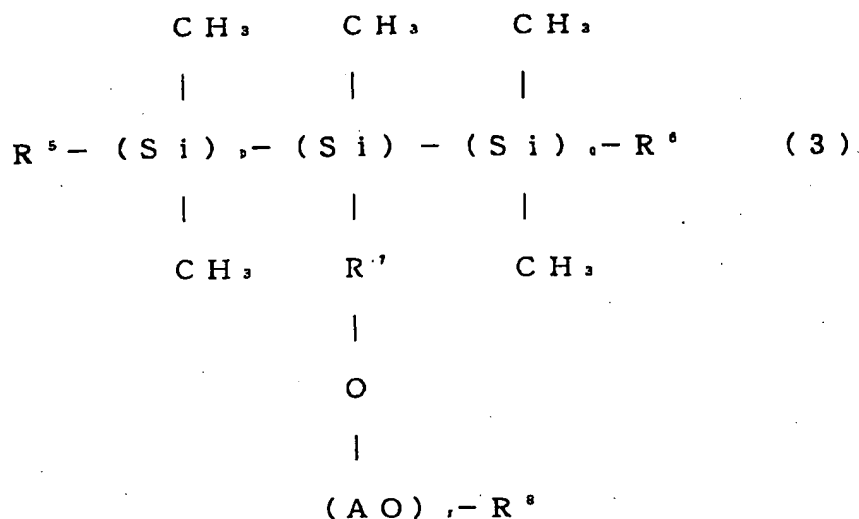
ポリエステル化は、通常の方法、たとえば低分子ジオールおよび／またはポリエーテルジオールを、ジカルボン酸もしくはそのエステル形成性誘導体〔たとえば無水物(無水マレイン酸、無水フタル酸など)、低級エステル(アジピン酸ジメチル、テレフタル酸ジメチルなど)、ハライド等〕と、またはその無水物およびアルキレンオキサイド(たとえばエチレンオキサイドおよび／またはプロピレンオキサイド)とを反応(縮合)させる、あるいは開始剤(低分子ジオールおよび／またはポリエーテルジオール)にラクトンを付加させることにより製造することができる。

これらのポリエステルポリオールの具体例としては、ポリエチレンアジベートジオール、ポリブチレンアジベートジオール、ポリヘキサメチレンアジベートジオール、ポリネオペンチルアジベートジオール、ポリ

エチレンプロピレンアジペートジオール、ポリエチレンブチレンアジペートジオール、ポリブチレンヘキサメチレンアジペートジオール、ポリジエチレンアジペートジオール、ポリ（ポリテトラメチレンエーテル）アジペートジオール、ポリエチレンアゼレートジオール、ポリエチレンセバケートジオール、ポリブチレンアゼレートジオール、ポリブチレンセバケートジオール、ポリカプロラクトンジオールまたはトリオール、ポリヘキサメチレンカーボネートジオールなどがあげられる。

シリコーンポリオールとしては、特に限定されないが、下記一般式（３）で表されるものがあげられる。

一般式



式中  $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ 、 $\text{R}^8$  はそれぞれ、水素原子、水酸基、炭素数 1 ～ 24 の直鎖又は分岐のアルキル基、 $\text{R}^7$  は炭素数 1 ～ 24 の直鎖又は分岐のアルキレン基、 $\text{A}$  は炭素数 2 ～ 10 の直鎖又は分岐のアルキレン基、 $p$ 、 $q$ 、 $r$  はそれぞれ 1 ～ 100 の整数を示す。

活性水素含有化合物（ $\text{A}$ ）であるポリアミンとしては脂肪族ポリアミン類（具体的にはエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミンなど）芳香族ポリアミン類（フェニレンジアミン、ジア

ミノトルエン、キシレンジアミン、メチレンジアミン、ジフェニルエーテルなど）、脂環式ポリアミン類（イソホロンジアミンおよびその他の脂環式ポリアミン類など）、複素環式ポリアミン類（ピペラジンおよびその他特公昭55-21044号公報に記載の複素環式ポリアミン類など）などが挙げられる。これらポリアミンの内、好ましくは脂肪族ポリアミンである。

低分子の活性水素含有化合物としては通常架橋剤、鎖伸長剤と称せられている物で活性水素が1分子中に2個以上、好ましくは2～5個であり、活性水素当量が200未満の化合物が使用できる。その具体例としては、2～3価のアルコール類（エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、グリセリン、トリメチロールプロパンなど）、アミン類（ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、イソホロンジアミン、ジアミノトルエン、ジエチルトルエンジアミン、メチレンジアニリン、メチレンビスオルソクロロアニリンなど）をあげることができる。また、上記2～3価のアルコール類、4～8価のアルコール類（ペンタエリスリトール、メチルグルコシド、ソルビトール、サッカロースなど）、多価フェノール類（ビスフェノールA、ハイドロキノンなど）、上記アミン類、その他のアミン類（アミノエチルピペラジン、アニリン）などに少量のエチレンオキシドおよび／またはプロピレンオキシドなどのアルキレンオキシドを付加した当量200未満のポリヒドロキシ化合物、および水もあげることができる。これらの内好ましいのはグリコール類、ジアミン類、水である。

また、低分子の活性水素含有化合物として通常末端封止剤と称されるもので、モノアルコール類（ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキ



シプロピルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテルなど）；アミン類（ブチルアミン、ジアリルアミンなど）をあげることができる。これらの内好ましいのはヒドロキシエチルアクリレートおよびヒドロキシシプロピルアクリレートである。

上記活性水素含有化合物は、単独または２種以上の混合で用いることができる。

ポリイソシアネート化合物（Ｂ）は従来よりポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。この様なポリイソシアネート化合物としては、特に限定されないが、炭素数６～２０の芳香族ポリイソシアネート〔たとえば、１，３－及び／又は１，４－フェニルジイソシアネート、２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－および／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ＭＤＩ、ナフチレン－１，５－ジイソシアネート、トリフェニルメタン－４，４’，４’’－トリイソシアネート〕：炭素数２～１８の脂肪族ポリイソシアネート（たとえばヘキサメレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート）：炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネート（たとえばイソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）：炭素数８～１５の芳香脂肪族ポリイソシアネート（たとえばキシレンジイソシアネート）：およびこれらのイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビュレット基、ウレトジオン基、ウレトニイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）：およびこれらの２種以上の混合物があげられる。

本発明処理剤の構成成分であるカチオン系ウレタン樹脂を製造するに当たり、活性水素含有化合物（Ａ）と、ポリイソシアネート化合物

(B) の割合は種々変えることができるが、イソシアネート基と活性水素との当量比は通常 (0.5 ~ 2) : 1 好ましくは (1.05 ~ 1.5) : 1 である。

ウレタン樹脂の製造法は、公知のポリウレタンの製造の方法で行うことができる。たとえば、化合物 (A)、(B) を分割して多段反応させる方法 (プレポリマー法)、および化合物 (A)、(B) を一括して反応させる方法 (ワンショット法) などがあげられるが、好ましくはプレポリマー法である。プレポリマー法の例としては、化合物 (A)、

(B) をあらかじめ反応させ、低分子ジアミンなどで反応を完結後、第3級アミノ基を部分的にまたは完全に中和及び4級化する方法が挙げられる。

上記の反応は溶媒中で行うことができ、その溶媒にはイソシアネート基に対して不活性なものを用いるのが望ましい。溶媒としては、アミド系溶媒 (N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど) : ケトン系溶媒 (アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど) : 芳香族炭化水素系溶媒 (トルエン、キシレンなど) : エーテル系溶媒 (ジオキサン、テトラヒドロフランなど) : スルホキシド系溶媒 (ジメチルスルホキシドなど) およびこれらの2種類以上の混合溶媒が考えられる。溶媒の量はウレタン樹脂の量に対して通常 0 ~ 400 % である。反応温度は通常おだやかな条件、たとえば 20 ~ 150 °C 好ましくは 20 ~ 100 °C である。また反応時間は通常 3 ~ 20 時間である。反応圧力も通常常圧下であるが、加圧下であってもよい。また反応を促進させるために、通常使用されている触媒たとえばアミン系触媒 (トリエチルレンジアミン、N-メチルモルホリン、トリエチルアミンなど)、錫系触媒 (ジブチルチンジラウレートなど)、鉛系触媒 (オクチル酸鉛など) などをもちいてもよい。

### 両性系ウレタン樹脂の具体例

両性系ウレタン樹脂としては有機ジイソシアネート（ヘキサメチレンジイソシアネート等）とジオール成分としてポリエーテルポリオール（ポリテトラメチレングリコール等）と3級アミン基のはいったジオール（N-メチルジエタノールアミン等）の共重合体を両性化剤（モノクロ酢酸ナトリウム等）で変性したものがあげられる。両性基の導入方法、ウレタン樹脂の製造法は前記したもののうちカチオン性化合物を除けば同様である。両性系ウレタン樹脂の具体例としては、特開平10-259115号広報に記載のものがあげられる。

両性系ウレタン樹脂中の両性基の含量は、フィルムの耐水性と髪への親和性の観点から、ウレタン樹脂もしくはウレア樹脂あたり0.01～3ミリ当量/gであり、好ましくは0.02～2.5ミリ当量/gである。

### 非イオン系ウレタン樹脂の具体例

非イオン系ウレタン樹脂としては、イオン性基含有ジオールの代わりにジオール成分としてポリエーテルポリオール（例えばポリエチレングリコール等）等の非イオン性親水成分と有機ジイソシアネート（例えばヘキサメチレンジイソシアネート等）とを共重合したものがあげられる。ウレタン樹脂の製造法は前記したもののうちイオン性の化合物を除けば同じものが使用出来る。非イオン系ウレタン樹脂の具体例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート・ポリテトラメチレングリコール共重合体、イソホロンジイソシアネート・ポリプロピレングリコール共重合体等があげられる。樹脂中のポリオキシエチレン基の含有量は、重量%で通常20～95、好ましくは40～85である。

以上のカチオン系、両性系または非イオン系のウレタン樹脂はポリウレタンまたはポリウレアであり、通常の方法（例えば特公昭 42-24192 号公報記載の方法）で分散体にすることができる。例えば、得られたポリウレタンまたはポリウレアのアセトン溶媒（例えば濃度約 60%）に攪拌可に水を加えて、次いで加熱下にアセトンを留去する事により水分散体（例えば濃度約 45%）を得ることができる。

上記のカチオン系、両性系及び非イオン系ウレタン樹脂の分子量は重量平均分子量で 1000 以上を示し、好ましくは、5000 から 200 万、更に好ましくは 1 万から 100 万である。これらのウレタン樹脂の内、好ましいのはカチオン系及び両性系ウレタン樹脂である。特に好ましいのはカチオン系ウレタン樹脂である。

#### カチオン性基の具体例

本発明において、樹脂（T）の樹脂骨格に含まれるカチオン性基としては、特に限定されないが、第 1、2 または 3 級アミン中和塩基、第 4 級アンモニウム塩基、第 4 級ホスホニウム塩基などがあげられ、好ましくは第 4 級アンモニウム塩である。樹脂中のカチオン性基の含有量は、通常 0.01 ~ 3 ミリ当量 / g である。好ましくは、0.03 ~ 0.25 ミリ当量 / g である。

樹脂骨格へのカチオン性基の導入方法は、その樹脂の種類により異なる。カチオン系ウレタン樹脂の場合は前述したが、その他には例えば、

(1) ビニル樹脂の製造において、前述したカチオン性ビニルモノマーを使用する方法、(2) ポリエステル樹脂の製造において、ポリオール成分の一部に 3 級アミノ基を含有したポリオールを使用する方法、

(3) ポリアミド樹脂の製造において、ポリアミン成分の一部に 3 級アミノ基を含有したポリアミンを使用する方法、(4) 樹脂の側鎖の官能

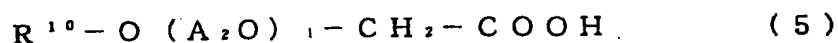
基を利用してアミノ基を導入し必要により４級化する方法、（５）ハロゲンを含む樹脂にトリアルキル（炭素数１～１０）ホスフィンを反応させ第４級ホスホニウム塩を導入する方法等があげられる。

第１，２，３級アミン中和塩基としては、第１，２，３級アミノ基を有機酸、無機酸またはこれら２種以上の混合物で中和したものがあげられる。

無機酸としては、たとえば塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などがあげられる。

有機酸としてはカルボン酸、スルホン酸、モノ硫酸エステル、リン酸エステルなどがあげられる。

カルボン酸としては、通常、分子内にカルボキシル基を有するものから使用することができ、好ましくは下記一般式（４）、（５）で表される化合物である。



但し、式中  $R^0$ 、 $R^{10}$  は、水素原子、炭素数１～２４の直鎖または分岐をもった炭化水素基またはヒドロキシアルキル基を表し、 $A_2$  は炭素数２～１０の直鎖または分岐のアルキレン基を表し、１は０～１００の整数を示す。

具体的には例えば、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、ラウリン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、イソステアリン酸、オレイン酸、乳酸、ヒドロキシラウリン酸、ヒドロキシステアリン酸、ポリオキシエチレン（重合度１～１００）ラウリルエーテル酢酸、ポリオキシエチレン（重合度１～１００）オクチルエーテル酢酸、ポリオキシエチレン（重合度１～１００）ステアリルエーテル酢酸、ポリオキシプロピレン（重合度１～１００）ラウリルエーテル酢酸、ポリオキシプロピレン（重合度１～１０

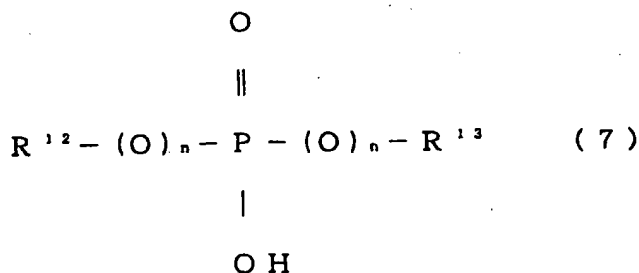
0) オクチルエーテル酢酸等があげられる。

スルホン酸およびモノ硫酸エステルとしては、通常分子内にスルホン酸基、モノ硫酸エステル基を有するものを使用することができ、好ましくは、一般式(6)で表される化合物である。



但し、式中  $R^{11}$  は水素原子、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐をもった脂肪族炭化水素基またはヒドロキシアルキル基、芳香族炭化水素基（例えばフェニル基、アルキルフェニル基、ナフタレン基など）を示す。  
 $m$  は 0 または 1 の数である。具体的には例えば、メチル硫酸、エチル硫酸、イソプロピル硫酸、プロピ硫酸、オクチル硫酸、ラウリル硫酸、ステアリル硫酸、イソステアリル硫酸、メチルスルホン酸、エチルスルホン酸、ラウリルスルホン酸、ステアリルスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、アルキルベンゼンスルホン酸があげられる。

リン酸としては、通常分子内にリン酸エステル基を有するものを使用することができ、好ましくは一般式(7)で表される化合物である。



但し式中、 $R^{12}$ 、 $R^{13}$  はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 24 の直鎖または分岐をもった炭化水素基またはヒドロキシアルキル基を示す。 $n$  は 0 または 1 の数である。

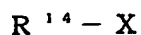
具体的には、ジメチルリン酸、ジエチルリン酸、メチルエチルリン酸、メチル亜リン酸、ジイソプロピルリン酸、ジラウリルリン酸、ジステアリルリン酸などがあげられる。

なお、無機酸、有機酸としては以上に例示したもののほかに「化粧品種別許可基準 1994」、厚生省薬務局審査課監修、1994（薬事日報社）記載のものであれば、いずれも使用することができる。

本発明において、第4級アンモニウム塩基としては、第3級アミノ基を4級化したものがあげられる。第3級アミノ基（塩）を変性させる方法としては、重合前に予め変性させる方法と、重合後に変性させる方法が上げられるが、好ましくは重合後に変性させる方法である。

第3級アミノ基を4級化するための化合物としては、“カチオン系ウレタン樹脂の具体例”のところで述べたものと同じものを用いることができる。

脂肪族系モノハロゲン化アルキル類の例としては、特に限定されないが、一般式（8）で表される化合物があげられ、具体的には炭素数1～30の脂肪族のモノハロゲン化アルキル、例えば、塩化メチル、塩化エチル、臭化ブチル、ヨウ化メチル、臭化ラウリル、塩化ステアリル、ヨウ化イソプロピルなどがあげられる。これらのうち好ましくは炭素数1～2のモノハロゲン化アルキルであり、特に好ましくは塩化メチル、塩化エチルである。



（8）

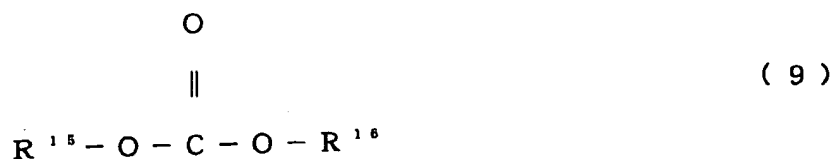
但し、式中  $R^{14}$  は、炭素数1～24の直鎖または分岐を持った炭化水素基、 $X$

はハロゲン原子（Cl, Br, I など）を示す。

芳香族系モノハロゲン化アルキル類としては、特に限定されないが、具体例としては塩化ベンジル、臭化ベンジル、ヨウ化ベンジル等の炭素数7～15の芳香族系モノハロゲン化アルキルがあげられ、好ましくは塩化ベンジルである。

炭酸ジアルキル類としては、特に限定されないが、一般式（9）で表

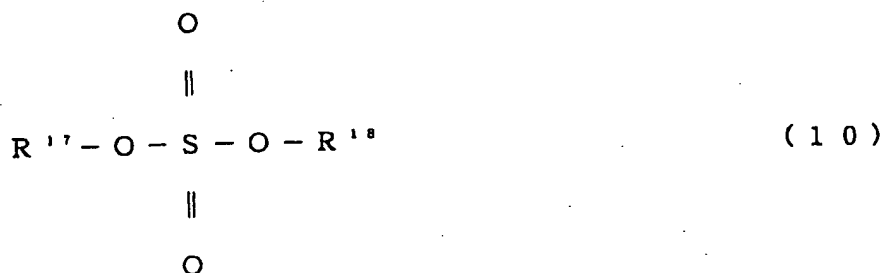
される化合物があげられる。



但し、式中  $\text{R}^{15}$ 、 $\text{R}^{16}$  は、それぞれ炭素数 1 から 24 の直鎖または分岐を持った炭化水素基を示す。

具体例としては炭酸ジエチル、炭酸ジメチル、炭酸ジブチル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジラウリル、炭酸ジステアリルなどがあげられる。このうち好ましくは、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルである。

硫酸ジアルキル類としては、特には限定されないが、一般式 (10) で表される化合物があげられる。



但し、式中  $\text{R}^{17}$ 、 $\text{R}^{18}$  は、それぞれ炭素数 1 ～ 24 の直鎖または分岐を持った炭化水素基を示す。

具体例としては、硫酸ジメチル、硫酸ジエチル、硫酸ジブチル、硫酸ジイソプロピル、硫酸ジラウリル、硫酸ジステアリル、硫酸ジベヘニルなどがあげられる。これらのうち好ましいのは、硫酸ジメチル、硫酸ジエチルである。

#### 両性基の具体例

本発明において、樹脂 (T) の樹脂骨格に含まれる両性基としては、特には限定されないが、下記一般式 (11) ～ (14) のものが挙げら

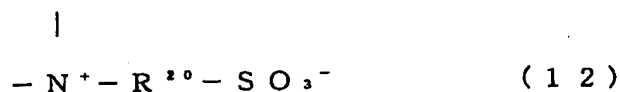


れる。

一般式



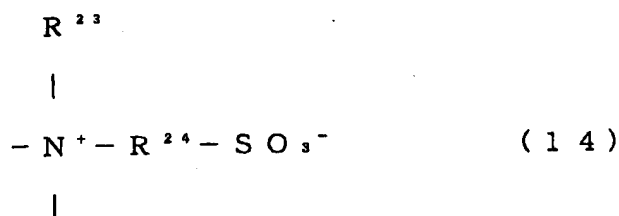
一般式



一般式



一般式



式中、 $R^{19}$ 、 $R^{20}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{24}$ は炭素数1～30のアルキレン基、 $R^{21}$ 、 $R^{23}$ はH又は炭素数1～30のアルキル基である。

例えば、(11)式の場合はベタイン基( $R^{19}$ がメチレン基の場合)  
(12)式の場合はスルホベタイン基、(13)、(14)式の場合はカルボン酸基若しくはスルホン酸基とアミノ基を両方有するアミノ酸基のもの等があげられる。これらの内で好ましいのはベタイン基である。  
樹脂中の上記両性基の含有量は、通常0.01～3ミリ当量/gである。

好ましくは 0.03 ~ 0.25 ミリ当量 / g である。

樹脂骨格中に両性基を導入する方法は、その樹脂の種類により異なる。両性系ウレタン樹脂の場合は前述したが、その他には例えば、(1) ビニル樹脂の製造において、前述した両性ビニルモノマーを使用する方法、(2) ポリエステル樹脂の製造において、ポリオール成分の一部に3級アミン基を含有したポリオールを使用し、重合後に両性化する方法、(3) ポリアミド樹脂の製造において、ポリアミン成分の一部に3級アミン基を含有したポリアミンを使用し、重合後に両性化する方法などがあげられる。

ベタイン基としては、第3級アミノ基をベタイン化したものがあげられる。第3級アミン基をベタイン化する化合物としては、特に限定はされないが、たとえばモノハロゲン化酢酸（塩素、臭素、ヨウ素など）またはその塩があげられる。モノハロゲン化酢酸の塩としては通常アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、アンモニウム塩が使用される。アルカリ金属塩としては、リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩等があげられる。アルカリ土類金属塩類としては、マグネシウム塩、カルシウム塩などがあげられる。アミン塩としては、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、アミノメチルプロパノール、ピリジン、エチレンジアミンなどの炭素数 1 ~ 30 官能基数 1 ~ 6 のアミン塩があげられる。

スルホベタイン基としては、第3級アミノ基をスルホベタイン化したものがあげられる。第3級アミン基をスルホベタイン化する化合物としては、特に限定されないが、たとえばモノハロゲン（塩素、臭素、ヨウ素など）化アルキル（炭素数 1 ~ 20）スルホン酸またはその塩があげられる。モノハロゲン化アルキルスルホン酸の塩としては通常アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、アンモニウム塩が使用され

る。アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類としては、ベタイン基に使用するものと同じものが使用出来る。

アミノ酸型両性基としては、第1または2級アミノ基をカルボキシアルキル化したものがあげられる。第1または2級アミノ基をカルボキシアルキル化する化合物としては、特に限定されないが、たとえばモノハロゲン化（塩素、臭素、ヨウ素など）アルキル（炭素数1～30）カルボン酸またはその塩があげられる。モノハロゲン化アルキルカルボン酸の塩としては通常アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アミン塩、アンモニウム塩が使用される。アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩類としては、ベタイン基に使用するものと同じものが使用出来る。

ベタイン化、スルホベタイン化、アミノ酸型両性化は通常第3級アミノ基を含有する化合物と上記のモノハロゲン化酢酸又はその塩、モノハロゲン化アルキルカルボン酸またはその塩を70～100℃下、5～10時間反応させて行われる。反応の終点は4級化度を測定することで判定可能である。

#### アニオン性基の具体例

本発明において、樹脂（T）の樹脂骨格に含まれるアニオン性基としては、特に限定されないが、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸エステル基などがあげられる。このうち好ましいのはカルボキシ基、スルホン酸基である。樹脂中のアニオン性基の含有量は、通常0.01～3ミリ当量/g、好ましくは0.03～0.25ミリ当量/gである。

樹脂骨格中にアニオン性基を導入する方法はその樹脂の種類により異なる。例えば、ビニル樹脂の製造の場合、前述したアニオン性モノマーを使用する方法等があげられる。ポリエステル樹脂やポリアミド樹脂の場合は、スルホン酸の導入されたジカルボン酸エステルを使用して重合

する方法や重合後に水酸基を使い硫酸化、スルホン化、リン酸化等を行い導入する方法等が挙げられる。

#### 親水性（ポリ）オキシアルキレン基の具体例

本発明において、樹脂（Ｔ）の樹脂骨格に含まれる親水性の（ポリ）オキシアルキレン基としては、特には限定されないが、通常ポリオキシエチレン基であり、これとポリオキシプロピレン基、ヒドロキシアルキル基との併用があげられる。このうち好ましいのはポリオキシエチレン基である。樹脂中のポリオキシエチレン基の含有量は、通常重量％で２０～９５重量％、好ましくは４０～８５重量％である。

樹脂骨格中に親水性の（ポリ）オキシアルキレン基を導入する方法はその樹脂の種類により異なる。例えば、①ビニル樹脂の製造において、前述した（ポリ）オキシアルキレン基を含有したノニオン性モノマーを使用する方法、②ポリエステル樹脂の製造において、ポリオール成分の一部に（ポリ）オキシアルキレン基を含有したポリオールを使用する方法、③ポリアミド樹脂の製造において、ポリアミン成分の一部に（ポリ）オキシアルキレン基を含有したポリアミンを使用し、重合後両性化する方法等があげられる。

#### ウレタン樹脂の配合例

さらに本発明においては、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂およびポリアミド樹脂からなる群より選ばれる１種以上に、ウレタン樹脂を配合して物性を調整することが出来る。例えば、ウレタン樹脂を配合することにより、得られる樹脂フィルムの伸び等がさらに良好となる。使用出来るウレタン樹脂としては、特には限定されないが、前述したカチオン系、両性系、非イオン系ウレタン樹脂の他にアニオン系

ウレタン樹脂があげられる。

アニオン系ウレタン樹脂としては、有機ジイソシアネート（例えばヘキサメチレンジイソシアネート等）とジオール成分としてポリエーテルポリオール（例えばポリテトラメチレングリコール等）とカルボン酸基のはいったジオール（例えばジメチロールプロピオン酸等）の共重合体を酸（例えば塩酸等）で中和したものがあげられる。ウレタン樹脂の製造法はカチオン性、両性化合物を除けば前記の方法と同様である。アニオン系ウレタン樹脂の具体例としては、特開平6-321741号公報に記載のものがあげられる。アニオン性基導入の例としては、ジオールの一成分として2, 2'-ジヒドロキシメチル置換カルボン酸を使用してカルボキシル基を導入することがあげられる。アニオン系ウレタン樹脂中のアニオン基の含量は、フィルムの耐水性と髪への親和性の観点から、ポリウレタンもしくはポリウレアあたり0.01~3ミリ当量/gであり、好ましくは0.02~2.5ミリ当量/gである。アニオン系ウレタン樹脂もカチオン系ウレタン樹脂と同様にして分散体とすることが出来る。アニオン系ウレタン樹脂の分子量は重量平均分子量で1000以上を示し、好ましくは、5000から200万、更に好ましくは1万から100万である。

該ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びシリコーン樹脂と、ウレタン樹脂の配合比率は重量で、好ましくは2:98~95:5であり、さらに好ましくは10:90~10:1であり、特に好ましくは10:50~10:2である。ウレタン樹脂の配合比率が5以上又は98以下であると得られるフィルムの伸びが良好であり、セット性がさらに改良される。

#### 樹脂フィルムの物性

本発明において、樹脂（Ｔ）から得られる樹脂フィルムの $30^{\circ}\text{C}$ 、 $80\% \text{ R.H.}$  雰囲気下で調湿した試験片の $100\%$ モジュラスは $8 \sim 40 \text{ kgf/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 30 \text{ kgf/cm}^2$ である。 $30^{\circ}\text{C}$ 、 $80\% \text{ R.H.}$  雰囲気下での $100\%$ モジュラスが $8 \text{ kgf/cm}^2$ 以上であると、満足するセット力が得られ、かつベトツキが少ない。また $40 \text{ kgf/cm}^2$ 以下であると、セットした毛髪が硬くならず、ゴワツキ感もなく、使用者に自然な感じを与えるようになり、くし通り性も良くなる。

樹脂フィルムの $100\%$ モジュラスの測定法は、以下の条件で行うものとする。

#### （１）樹脂フィルムの作成

（厚さ $0.2 \pm 0.05 \text{ mm}$ の樹脂フィルム）

上記フィルムの作成の例としては下記の方法がある。

水（必要によりアルコール、ケトンなどの低沸点有機溶剤を一部併用してもよい）で固形分を約 $20\%$ に希釈調製した樹脂溶液を、水平な離型性基体（例えばポリプロピレン板、必要により離型剤または離型紙を使用してもよい）に枠を設けて、厚さ $1 \text{ mm}$ に流展し、室温で約 $12$ 時間放置し自然乾燥させる。次いで約 $60^{\circ}\text{C}$ の循環乾燥器で約 $12$ 時間乾燥させた後、剥離して、厚さ $0.2 \pm 0.05 \text{ mm}$ の樹脂フィルムを得る。

#### （２）測定試験片の調製

上記の樹脂フィルムを $3$ 号ダンベル（ $\text{JIS K6723}$ ）を用いて試験片に加工し、厚みを正確に測定後、 $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、 $80 \pm 5\% \text{ R.H.}$  の恒温恒湿器で試験片を調湿する。 $100\%$ モジュラスは吸湿状態により変動するため、測定のためには $24$ 時間以上 $48$ 時間以下で吸湿させたものを供する。

### (3) 測定

室温  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度  $65 \pm 5\% \text{ R. H.}$  の環境に設置したオートグラフ（例えば島津オートグラフ AGS-500D）を用いて、以下の条件で測定を行う。なお、調湿した試験片は、恒温恒湿器から取り出して5分以内に測定する。

①ロードセル：5 kgf

②引張り速度：50 mm/分

薄い樹脂フィルムで、小さな100%モジュラスの測定では、引張り速度により変動するため、上記の条件で行うものとする。

本発明において、樹脂フィルムの損失正接 ( $\tan \delta$ ) は、0.3以下、好ましくは0.2である。 $\tan \delta$  が0.3以下であると、樹脂の粘性が小さいのでセット力と回復力（セットした形が崩れたときにもとに戻る力）が良い。

樹脂フィルムの  $\tan \delta$  の測定法は、以下の条件で行うものとする。

#### (1) 樹脂フィルムの作成

樹脂フィルムの作成は、上記100%モジュラス測定法記載の方法で行う。

#### (2) 測定試験片の作成

上記フィルムをカッター等を用いて長さ45 mm、幅5 mmの大きさに切り取り試験片を作成し、厚みを正確に測定する。

#### (3) 測定

市販の粘弾性測定器（例えばORIENTEC社MODEL DDV-25FP）で下記条件で測定し、 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ での  $\tan \delta$  を測定値とする。

①荷重：20 gf（変位0.3～3%）

②加振周波数；30Hz

### 毛髪処理剤の製造法

本発明の毛髪処理剤は上記の樹脂（T）と希釈剤からなる。上記の樹脂（T）は水不溶性である。毛髪処理剤はこれらの樹脂を希釈剤で溶解させ又は水中に分散させた状態で使用する。希釈剤は溶剤及び／又は水であり、分散液状（エマルション）、水／溶剤溶液状または水／溶剤分散液状（エマルション）で使用され、好ましくは水分散状（エマルション）または水／溶剤分散液状（エマルション）である。毛髪処理剤中の樹脂固形分は、通常0.01～20重量％であり、好ましくは0.1～10重量％である。溶剤としては、炭素数1～10のアルコール、ケトン、エステル、エーテル、炭化水素等が使用出来、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸メチルなどのエステル類、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブなどのエーテル類、石油エーテル、ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素類等が挙げられる。好ましくはアルコール類であり、特に好ましくはエタノールである。毛髪処理剤中の溶剤の量は用途によって異なるが、通常全体量の0～90％である。

本発明品の毛髪処理剤の作成法は、特には限定されないが、予め作成した樹脂を溶剤又は溶剤／水の混合溶剤に溶解した後、水または水／溶剤混合溶剤で希釈し、分散または溶解する方法や、前記した乳化重合や懸濁重合等の様に樹脂の重合と同時に分散又は溶解する方法等が挙げられる。

本発明の毛髪処理剤には、本発明の効果を妨げない量のアニオン活性



剤、非イオン活性剤、カチオン活性剤、両性活性剤を併用してもよい。

アニオン活性剤としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ラウリル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ラウリルエーテル酢酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ラウリルスルホコハク酸２ナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ラウロイルエタノールアミド２ナトリウム、ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸トリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、ラウロイルメチル-β-アラニンナトリウム、ラウリルリン酸ナトリウム等が挙げられる。

非イオン界面活性剤としては、１：１型ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリルジメチルアミノオキシド、モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸エチレングリコール、モノステアリン酸ポリエチレングリコール（重合度＝１～１００）、ジステアリン酸ポリエチレングリコール（重合度＝１～１００）、モノラウリン酸ソルビタン、モノラウリン酸ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ソルビタン、ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）ジオレイン酸メチルグルコシド、ポリオキシエチレン（重合度＝１～１００）牛脂アルキルヒドロキシミリスチレンエーテル、モノステアリン酸エチレングリコール等が挙げられる。

カチオン界面活性剤としては、塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチル

アンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム、ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミドの乳酸塩などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2-アルキル-N-カルボキシメチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン、ラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタインヒドロキシプロピルリン酸ナトリウム、 $\beta$ -ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等が挙げられる。

また、本発明の毛髪処理剤には、本発明の効果を妨げない量の乳化安定剤、保湿剤、シリコーン、キレート剤、増粘剤、香料、着色料、防腐剤、紫外線吸収剤などの添加剤が併用できる。

乳化安定剤として、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール等の炭素数6~22の高級アルコール；保湿剤としてグリセリン、ピロリドンカルボン酸ナトリウム等；増粘剤として、カチオン化セルロース、カチオン化グアーガム、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ヒドロキシエチルセルロース、タンパク誘導体等；シリコーンとしてジメチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンのメチル基の一部に各種の有機基を導入した変性シリコン、環状ジメチルシロキサン等；キレート剤として、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、1-ヒドロキシエタン-1, 1-ジホスホン酸ナトリウム等があげられる。

#### 毛髪処理剤の使用法

本発明の毛髪処理剤の用途は特に限定されないが、ムース、ミスト、

ジェルなどのセット剤、シャンプー、リンス、トリートメント、コンディショニング効果付与剤、染毛剤等に有効である。また、この毛髪処理剤の優れた性質を生かし、従来から使用されている毛髪処理剤の用途にはすべて適用可能である。

毛髪処理剤の使用方法は、用途によって異なる。例えば、ムース、ミスト、ジェル等のセット剤として使用する場合は上記毛髪処理剤の適量を毛髪へ付けた後、毛髪の形を整え、乾燥させる。シャンプー、リンス等として使用する場合は毛髪へ付けた後、最後に水又は湯で洗い流す。

前記した様に、毛髪処理剤中の樹脂固形分は、通常 0.01 ~ 20 重量%であり、好ましくは 0.1 ~ 10 重量%である。

本発明の毛髪処理剤をムース、ミスト、ジェルなどのセット剤として使用する場合、処理剤中の樹脂固形分が 0.01 重量%未満の場合は、セット力が不足する。また 20 重量%を超える場合は、毛髪に不自然感を与えるようになる。

シャンプーとして使用する場合、処理剤中の樹脂固形分の含量が 0.01 重量%未満の場合は、髪のとまりがなくなる。また 20 重量%を超える場合は、シャンプー後に不自然感を与えるようになる。

リンスとして使用する場合、処理剤中の樹脂固形分の含量が 0.01 重量%未満の場合は、髪のとまりがなくなる。また 20 重量%を超える場合は、リンス後に不自然感を与えるようになる。

トリートメントとして使用する場合、処理剤中の樹脂固形分の含量が 0.01 重量%未満の場合は、十分なトリートメント効果がない。また 20 重量%を超える場合は、トリートメント後に不自然感を与えるようになる。

コンディショニング効果付与剤として使用する場合、処理剤中の樹脂固形分の含量が 0.01 重量%未満の場合は、十分なコンディショニン

グ効果がない。また20重量%を超える場合は、毛髪に不自然感を与えるようになる。

本発明の毛髪処理剤を染毛剤として使用する場合、処理剤中の樹脂固形分の含量が0.01重量%未満の場合は、十分な染毛効果がない。また20重量%を超える場合は、毛髪に不自然感を与えるようになる。

### 毛髪処理剤の試験法

本発明の毛髪処理剤の試験法は次の通りである。

#### <セット性>

樹脂溶液又は樹脂エマルジョンを水/エタノール(50/50)で希釈して、固形分換算で、3重量%の希釈試料を作成する。つぎに、長さ25cmの毛束2gにその希釈試料0.5gを塗布し、直径10mmのロッドに巻いて乾燥させた。乾燥後、ロッドから毛束をはずし、直ちにカールの長さ(1<sub>0</sub>)を測定した。ここで、カールの長さ(1<sub>0</sub>)とは、第1図に示すように毛束(h)の一端を固定し、他端を垂らしたときの固定端から最下位点までの距離をいう。つぎにこれを恒温恒湿器(30℃、80% R. H.)に3時間つるした後、カールの長さ(1<sub>1</sub>)を測定した。カールの長さの測定法は上記と同じである。セット性はロッドからはずした直後のカールの長さ(1<sub>0</sub>)と3時間放置後のカールの長さ(1<sub>1</sub>)から次式で算出し、下記の判定基準で評価した。

$$\text{セット性}(\%) = [(25 - 1_1) / (25 - 1_0)] \times 100$$

#### 判定基準

セット性	80 ~ 100 %	:	◎
セット性	50 ~ 79 %	:	○
セット性	30 ~ 49 %	:	△
セット性	0 ~ 29 %	:	×

### <洗浄性>

前記セット性試験と同じ条件でロッドに巻いて乾燥させた髪の毛を、市販のシャンプーの1%溶液で洗浄し、つぎに水で洗浄後乾燥し、毛髪表面上の樹脂の残存量をmicroscope (KEYENCE社製VH-6110)を通して1000倍に拡大して観察し、下記の判定基準で評価する。

#### 判定基準

樹脂の残留無し	:	○
樹脂の残留少量あり	:	△
樹脂の残留多量にあり	:	×

### <使用感>

三洋化成工業株式会社の全従業員からランダムに選定されたパネラー10人が前記<セット性>で作成した希釈試料をセット剤として実使用試験して、ゴワツキ感、ベトツキ感、くし通り性の使用感を官能評価により下記の判定基準で評価した。

#### 判定基準

##### ゴワツキ感

7人以上がゴワツキ感が無いと判断	:	○
3人以上6人以下がゴワツキ感が無いと判断	:	△
8人以上がゴワツキ感があると判断	:	×

##### ベトツキ感

7人以上がベトツキ感が無いと判断	:	○
3人以上6人以下がベトツキ感が無いと判断	:	△
8人以上がベトツキ感があると判断	:	×

##### くし通り性

7人以上がくし通り性が良いと判断	:	○
3人以上6人以下がくし通り性が良いと判断	:	△

8人以上がくし通り性が悪いと判断

: X

### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されない。以下において、部及び％はそれぞれ重量部及び重量％を示す。実施例1～12は毛髪処理剤をセット剤として使用した実施例である。

#### 実施例 1

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に、メチルメタクリレート83部、イソトリデシルメタクリレート196部、ジメチルアミノエチルメタクリレート8部、アゾビスイソブチロニトリル1部およびメチルエチルケトン500部を入れて、窒素気流下80℃に加熱還流させ4時間重合を行った。50℃に冷却後、ジメチル硫酸を6部滴下し更に3時間攪拌を行った。反応終了後、攪拌下水を800部を加え、減圧下メチルエチルケトンを留去し、固形分30％の樹脂(I)エマルションを得た。

#### 実施例 2

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に、スチレン140部、イソトリデシルメタクリレート140部、ジメチルアミノエチルメタクリレート8部、アゾビスイソブチロニトリル1部およびメチルエチルケトン500部を入れて、窒素気流下80℃に加熱還流させ4時間重合を行った。50℃に冷却後、ジメチル硫酸を6部滴下し更に3時間攪拌を行った。反応終了後、攪拌下水を800部を加え、減圧下メチルエチルケトンを留去し、固形分30％の樹脂(II)エマルションを得た。

### 実施例 3

攪拌機を付けた反応器に、水 316 部、ラウリル硫酸ソーダ 0.8 部、重炭酸ソーダ 2 部、ドデシルメルカプタン 2.8 部、スチレン 208 部、ブタジエン 178 部及びジメチルアミノエチルメタクリレート 9.9 部を仕込みモノマーエマルションを得た。また、これとは別に攪拌機を付けたオートクレーブに水 198 部、エチレンジアミンテトラ酢酸四ナトリウム塩 0.4 部、ラウリル硫酸ソーダ 0.4 部、及び過硫酸カリウム 0.8 部を仕込み、80℃に加熱し、得られたモノマーエマルションの 10% をオートクレーブに滴下し、1 時間反応させた。次に過硫酸カリウム 3.2 部および水 79 部を添加した後に、残りのモノマーエマルションを 80℃で 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、さらに 80℃、4 時間攪拌をし、重合を熟成させた。重合終了後、80℃で水蒸気蒸留をおこない、未反応モノマーを除去した。冷却後、10%リン酸水溶液で pH 7 に調整し、固形分 30% の樹脂 (III) エマルションを得た。

### 実施例 4

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に、スチレン 111 部、ラウリルメタクリレート 171 部、ジメチルアミノエチルメタクリレートメチルクロライド 4 級化物 12 部、エチレングリコールジメタクリレート 60 部および水 700 部を入れて、窒素気流下 80℃に加熱還流させ 7 時間重合を行い、固形分 30% の樹脂 (IV) エマルションを得た。

### 実施例 5

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器

に分子量 3 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 2 5 4 部とアジピン酸 2 5 部と N-メチルジエタノールアミン 1 0 部を入れて、窒素気流下 1 5 0 °C で 1 0 時間重合し酸価 1 . 1、分子量 3 0 , 0 0 0 のポリエステル樹脂を得た。この樹脂をジメチルケトン 5 0 0 部に溶解した後、5 0 °C に温調しジメチル硫酸 1 1 部を滴下し 3 時間攪拌する。反応終了後、攪拌下水 8 0 0 部を加え、減圧下ジメチルケトンを留去し、固形分 3 0 % の樹脂 (V) エマルションを得た。

#### 実施例 6

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に分子量 3 0 0 0 のポリプロピレングリコールの両末端テレフタル酸エステル物 2 8 5 部とエチレンジアミン 5 部とジエチレントリアミン 3 部を入れて、窒素気流下 1 8 0 °C で 1 0 時間重合し、アミン価 2 . 0、分子量 2 5 , 0 0 0 のポリアミド樹脂を得た。この樹脂をジメチルケトン 5 0 0 部に溶解した後、5 0 °C に温調しジエチル硫酸 7 部を滴下し 3 時間攪拌する。反応終了後、攪拌下水 8 0 0 部を加え、減圧下ジメチルケトンを留去し、固形分 3 0 % の樹脂 (V I) エマルションを得た。

#### 配合するウレタン樹脂の製造例 1

温度計及び攪拌機を付けた密閉反応器に、分子量約 2 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 2 5 6 . 2 部、N-メチルジエタノールアミン 0 . 7 部、イソホロンジイソシアネート 4 2 . 2 部及びアセトン 1 2 2 部を仕込み反応系を窒素ガスで置換した後、攪拌下 8 0 °C で 5 時間反応した。得られたアセトン溶液にメチルクロライド 0 . 3 部を加え 4 5 ~ 5 5 °C で 4 級化をおこなった。得られた 4 級化物を 3 0 °C に冷却して水 7 0 0 部を加えて、減圧下 5 0 ~ 6 0 °C でアセトンを留去し、固形分 3



0 % のウレタン樹脂 (V I I) エマルションを 1 0 0 0 部を得た。

#### 配合するウレタン樹脂の製造例 2

温度計及び攪拌機を付けた密閉反応器に、分子量約 2 0 0 0 のポリテトラメチレングリコール 9 0 . 7 部、分子量約 2 0 0 0 の 3 - メチルペンタンジオールとアジピン酸からなるポリエステルジオール 9 0 . 7 部、1, 4 - ブタンジオール 6 . 6 部、N - メチルジエタノールアミン 1 5 . 0 部、イソホロンジイソシアネート 8 3 . 3 部及びアセトン 1 2 2 部を仕込み反応系を窒素ガスで置換した後、攪拌下 8 0 °C で 5 時間反応した。得られたアセトン溶液にモノクロロ酢酸ナトリウム 1 4 . 7 部を加え、さらに 8 0 °C で両性化を行った。得られた両性化物を 3 0 °C に冷却して、水 7 0 0 部を加えて減圧下 5 0 ~ 6 0 °C でアセトンを留去し、固形分 3 0 % のウレタン樹脂 (V I I I) エマルションを 1 0 0 0 部を得た。

#### 実施例 7

実施例 1 で製造した樹脂 (I) エマルションを 1 0 0 部と製造例 1 の樹脂 (V I I) エマルションを 1 0 0 部混合し固形分 3 0 % の樹脂 (I X) エマルションを 2 0 0 部得た。

#### 実施例 8

実施例 1 で製造した樹脂 (I) エマルションを 1 0 0 部と製造例 2 の樹脂 (V I I I) エマルションを 9 0 0 部混合し固形分 3 0 % の樹脂 (X) エマルションを 1 0 0 0 部得た。

#### 実施例 9

実施例 5 で製造した樹脂 (V) エマルションを 1 0 0 部と製造例 1 の

樹脂 (V I I) エマルションを 500 部混合し固形分 30% の樹脂 (X I I) エマルションを 600 部得た。

#### 実施例 10

実施例 1 で製造した樹脂 (I) エマルションを 100 部と実施例 6 の樹脂 (V I) エマルションを 100 部混合し固形分 30% の樹脂 (X I I) エマルションを 200 部得た。

#### 実施例 11

実施例 2 で製造した樹脂 (I I) エマルションを 100 部と実施例 5 の樹脂 (V) エマルションを 200 部混合し固形分 30% の樹脂 (X I I I) エマルションを 300 部得た。

#### 実施例 12

製造例 2 の樹脂 (V I I I) エマルションを 485 部と実施例 3 で製造した樹脂 (I I I) エマルションを 15 部混合し固形分 30% の樹脂 (X I V) エマルションを 500 部得た。

#### 比較例 1

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に、N-メタクリロイルオキシエチル N, N-ジメチルアンモニウム N-メチルカルボキシレート 180 部、ステアリルメタクリレート 120 部、アゾビスイソブチロニトリル 1.2 部および無水エタノール 450 部を入れて、窒素気流下 80℃ に加熱還流させ 6 時間重合を行った。反応終了後、無水エタノールを 250 部を加え、固形分 30% の樹脂溶液を得た。

## 比較例 2

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に、スチレン 30 部、2-エチルヘキシルアクリレート 262 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 8 部、アゾビスイソブチロニトリル 1 部およびメチルエチルケトン 500 部を入れて、窒素気流下 80℃ に加熱還流させ 4 時間重合を行った。50℃ に冷却後、ジメチル硫酸を 6 部滴下し更に 3 時間攪拌を行った。反応終了後、攪拌下水を 800 部を加え、減圧下メチルエチルケトンを留去し、固形分 30% の樹脂エマルジョンを得た。

## 比較例 3

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に、メチルメタクリレート 196 部、ステアリルメタクリレート 84 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 11 部、アゾビスイソブチロニトリル 1 部およびメチルエチルケトン 500 部を入れて、窒素気流下 80℃ に加熱還流させ 4 時間重合を行った。50℃ に冷却後、モノクロロ酢酸ナトリウムを 9 部滴下し更に 3 時間攪拌を行った。反応終了後、攪拌下水を 800 部を加え、減圧下メチルエチルケトンを留去し、固形分 30% の樹脂エマルジョンを得た。

## 比較例 4

温度計、滴下ロート、冷却管、窒素導入管及び攪拌機を付けた反応器に、メチルメタクリレート 66 部、2-エチルヘキシルメタクリレート 220 部、ジメチルアミノエチルメタクリレート 8 部、アゾビスイソブチロニトリル 1 部およびメチルエチルケトン 500 部を入れて、窒素気

流下 80℃ に加熱還流させ 4 時間重合を行った。50℃ に冷却後、ジメチル硫酸を 6 部滴下し更に 3 時間攪拌を行った。反応終了後、攪拌下水を 800 部を加え、減圧下メチルエチルケトンを留去し、固形分 30% の樹脂エマルジョンを得た。

実施例 1 ～ 12 及び比較例 1 ～ 4 の評価について表 1 にまとめる。

表 1

番号	セ ット 性	洗 浄 性	ゴ ワツキ 感	ペ ットツキ 感	く し 通 り 性	100% モジュラス (kgf/cm <sup>2</sup> )	tan δ
1	○	○	○	○	○	11	0.20
2	○	○	○	○	○	28	0.08
3	○	○	○	○	○	20	0.04
4	○	○	○	○	○	27	0.02
5	○	○	○	○	○	25	0.03
6	○	○	○	○	○	23	0.05
7	◎	○	○	○	○	20	0.03
8	◎	○	○	○	○	24	0.01
9	◎	○	○	○	○	30	0.02
10	○	○	○	○	○	25	0.07
11	○	○	○	○	○	26	0.06
12	◎	○	○	○	○	15	0.01
R 1	○	×	×	○	×	60	0.04
R 2	×	○	△	×	△	3	0.90
R 3	○	○	×	○	×	70	0.08
R 4	×	○	○	×	△	15	0.72

注記：表中の番号は、実施例又は比較例の番号、Rは比較例を示す。

表1の結果から、本発明の毛髪処理剤（実施例1～12）が従来の毛髪処理剤（比較例1）に比べ、洗浄性に優れていることがわかる。また、比較例2～4は、それぞれ100%モジュラスおよび $\tan \delta$ が範囲外の例である。100%モジュラスが低い場合はセット性、べとつき感が不良となり、高い場合は、ゴワツキ感、くし通り性が不良となる。また、 $\tan \delta$ が大きい場合はセット性、べとつき感が不良となり使用に適さないことがわかる。

#### 実施例13（シャンプーとしての実施例）

	重量%
・ポリオキシエチレン（ $n=2$ ）ラウリルエーテル硫酸ナトリウム	
（25%）	38
・ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン液（3.0%）	17
・スルホコハク酸ポリオキシエチレン（ $n=5$ ）ラウロイル	
エタノールアミドニナトリウム（30%）	10
・ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド	3
・樹脂（I）エマルジョン（30%）	5
・香料、着色料など	適量
・水	残量
-----	
（合計）	100

上記混合物の毛髪処理剤をヘアシャンプーとして使用した場合、良好な泡立ちを示し、乾燥後のまとまりおよび風合いに優れ、優れたコンデ

イショニング効果が見られた。

実施例 1 4 (ヘアリンスとしての実施例)

	重量%
・塩化ジステアリルジメチルアンモニウム (90%)	3
・セチルアルコール	0.5
・プロピレングリコール	4
・メチルセルロース (#4000)	1
・樹脂 (VI) エマルション (30%)	3
・香料、着色料など	適量
・水	残量

-----

(合計)

100

上記混合物の毛髪処理剤をヘアリンスとして使用した場合、リンス中も非常になめらか感があり、乾燥後のまとまりおよび風合いに優れ、優れたコンディショニング効果が見られた。

実施例 1 5 (染毛剤としての実施例)

(第1剤)	重量%
・パラフェニレンジアミン	3
・レゾルシン	0.5
・オレイン酸	20
・ポリオキシエチレン (n = 10) オレイルアルコールエーテル	15
・イソプロピルアルコール	10
・アンモニア水 (28%)	10

- 52 -

・ 樹脂 ( I I I ) エマルション ( 3 0 % )	4
・ 酸化防止剤、キレート剤	適量
・ 水	残量
-----	
( 合計 )	1 0 0

( 第 2 剤 )	重量 %
・ 過酸化水素水 ( 3 0 % )	2 0
・ 安定化剤	適量
・ 水	残量
-----	
( 合計 )	1 0 0

上記混合物の毛髪処理剤を染毛剤として処理した毛髪は、非常になめらかであり、毛髪の損傷を防ぐものであり、優れたコンディショニング効果が見られた。

本発明の毛髪処理剤は下記の特徴及び効果を有する。

( 1 ) セット剤として毛髪に使用した際に、従来用いられている毛髪処理剤に比べ、高温高湿度下でセットが崩れない、自然感を損なわない、毛髪上からの洗浄除去性がよい、樹脂被膜が持つゴム弾性によるセット回復力、保持力に優れる等の特長を有している。

( 2 ) シャンプー、リンス、染毛剤として毛髪に使用した場合は、優れたコンディショニング効果が得られる等の特徴を有している。

#### 産業上の利用可能性

上記効果を有することから、本発明の毛髪処理剤の用途は特に限定さ

- 53 -

れないが、ムース、ミスト、ジェルなどのセット剤のほか、シャンプー、リンス、トリートメント、コンディショニング効果付与剤、染毛剤等に有効である。また、この毛髪処理剤の優れた性質を生かし、従来から使用されている毛髪処理剤の用途にはすべて適用可能である。



## 請求の範囲

1.  $\tan \delta$  が 0.3 以下であり、且つ 30℃、80% R. H. で調湿調湿したフィルムの 100% モジュラスが 8 ~ 40 Kg f / cm<sup>2</sup> となる樹脂フィルムを形成している樹脂 (T) であって、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、シリコーン樹脂、カチオン系ウレタン樹脂、両性系ウレタン樹脂及び非イオン系ウレタン樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上の樹脂 (T) と、希釈剤からなることを特徴とする毛髪処理剤。

2. 該樹脂 (T) が、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びシリコーン樹脂からなる群より選ばれる 1 種以上である請求項 1 記載の毛髪処理剤。

3. 該樹脂 (T) が、ビニル樹脂である請求項 1 記載の毛髪処理剤。

4. 該樹脂 (T) が、カチオン系ウレタン樹脂である請求項 1 記載の毛髪処理剤。

5. 該カチオン系ウレタン樹脂が、活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物から誘導されてなるポリウレタンまたはポリウレアからなり、活性水素含有化合物の少なくとも一部として、第 3 級アミノ基 (塩) を含有する活性水素含有化合物 (a) 及び / 又は第 4 級アンモニウム塩基を含有する活性水素含有化合物 (b) を用いるものである請求項 4 記載の毛髪処理剤。

6. 該樹脂 (T) の樹脂骨格中にカチオン性基を 0.01 ~ 3 ミリモル / g 含有する請求項 2 記載の毛髪処理剤。

7. 該樹脂 (T) の樹脂骨格中に両性基を含有する請求項 2 記載の毛髪処理剤。

8. 該樹脂 (T) の樹脂骨格中にアニオン性又は親水性 (ポリ) オキシアルキレン基を含有する請求項 2 記載の毛髪処理剤。

9. 該樹脂 (T) が 5,000 ~ 200 万の重量平均分子量を有する請求項 1 記載の毛髪処理剤。

10. 該樹脂 (T) のフィルムが 10 ~ 30 kgf / cm<sup>2</sup> の 100 % モジュラスを有する請求項 1 記載の毛髪処理剤。

11. 該樹脂 (T) が水不溶性である請求項 1 記載の毛髪処理剤。

12. 該毛髪処理剤がエマルションである請求項 1 記載の毛髪処理剤。

13. 該希釈剤が水及び / 又は溶剤である請求項 1 記載の毛髪処理剤。

14. 該樹脂 (T) に、ウレタン樹脂が配合されてなり、該樹脂 (T) とウレタン樹脂との比率が重量で 2 : 98 ~ 95 : 5 である請求項 2 記載の毛髪処理剤。

15. 該ウレタン樹脂がカチオン系及び / 又は両性系ウレタン樹脂で

ある請求項 1 4 記載の毛髪処理剤。

1 6 . 該カチオン系ウレタン樹脂が、活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物から誘導されてなるポリウレタンまたはポリウレアからなり、活性水素含有化合物の少なくとも一部として、第 3 級アミノ基（塩）を含有する活性水素含有化合物（a）及び／又は第 4 級アンモニウム塩基を含有する活性水素含有化合物（b）を用いるものである請求項 1 5 記載の毛髪処理剤。

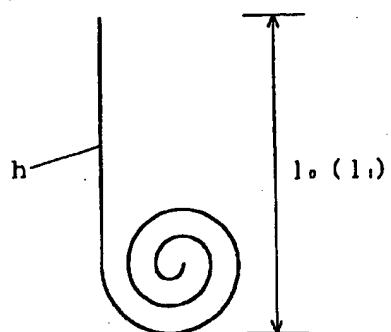
1 7 . 該第 3 級アミノ基（塩）及び／又は第 4 級アンモニウム塩基の含量が 0 . 0 1 ~ 3 ミリ当量 / g である請求項 1 6 記載の毛髪処理剤。

1 8 . 該樹脂（T）に、アニオン系ウレタン樹脂が配合されてなる請求項 1 記載の毛髪処理剤。

1 9 . 請求項 1 又は 2 記載の処理剤で毛髪を処理する毛髪処理方法。

1 / 1

第 1 図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/00296

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl.<sup>6</sup> A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl.<sup>6</sup> A61K7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PA	JP, 10-203937, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 4 August, 1998 (04. 08. 98) (Family: none)	1-19
X	JP, 8-504454, A (BASF AG.), 14 May, 1996 (14. 05. 96),	1, 4-6, 9-13, 19
Y	Claims & WO, 94/13724, A1 & EP, 672076, A1	15-17
X	JP, 8-26938, A (Shiseido Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30. 01. 96),	1-3, 6, 9-14, 19
Y	Claims ; Examples (Family: none)	15-17
X	JP, 5-310538, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.),	1-3, 6, 9-14, 19
Y	22 November, 1993 (22. 11. 93), Claims ; Examples (Family: none)	15-17
A	JP, 8-291032, A (Kao Corp.), 5 November, 1996 (05. 11. 96) (Family: none)	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 April, 1999 (26. 04. 99)Date of mailing of the international search report  
11 May, 1999 (11. 05. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>8</sup> A 6 1 K 7 / 0 6

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
Int.Cl<sup>8</sup> A 6 1 K 7 / 0 6

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に利用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	J P, 10-203937, A (三洋化成工業株式会社), 04.08.1998 (04.08.98) (ファミリーなし)	1-19
X	J P, 8-504454, A (ビーエーエスエフ アクチエンゲゼル シャフト), 14.5月.1996(14.05.96), 特許請求の範囲, 例 &	1, 4-6, 9-13, 19
Y	WO, 94/13724, A1 & EP, 672076, A1	15-17
X	J P, 8-26938, A (株式会社資生堂), 30.1月.1996(30.01. 96), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6, 9-14, 19
Y		15-17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.04.99

国際調査報告の発送日

11.05.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

福井 悟



4C

9160

電話番号 03-3581-1101 内線 6613

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P, 5-310538, A (三菱油化株式会社), 22. 11月. 1993 (22. 11. 93), 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-3, 6, 9-14, 19
Y		15-17
A	J P, 8-291032, A (花王株式会社), 5. 11月. 1996 (05. 11. 96) (ファミリーなし)	1-19